

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248060

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵ C 08 G 63/08 63/85	識別記号 N L Y N P S	序内整理番号 7107-4 J 7107-4 J	F I	技術表示箇所
---	------------------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全6頁)

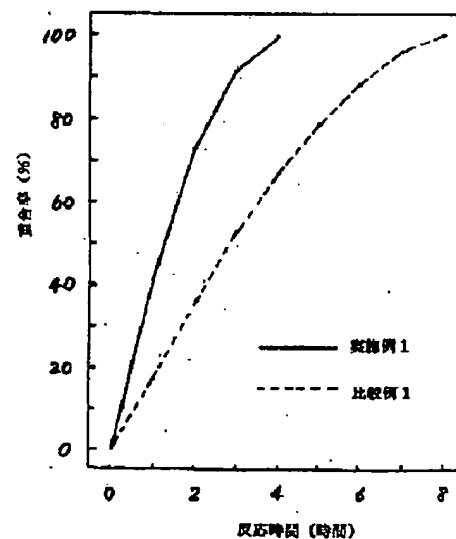
(21)出願番号 特願平5-32184	(71)出願人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22)出願日 平成5年(1993)2月22日	(72)発明者 渡辺 一司 広島県大竹市玖波4-4-2
	(72)発明者 黒田 隆之 広島県大竹市玖波6-8-5

(54)【発明の名称】 ラクトン重合体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 色相や熱安定性の良いラクトン重合体および重合時の所要時間の短い重合方法を開発すること。

【構成】 スズ化合物その他の金属化合物と配位子よりなる複合触媒を用いるラクトン重合体の製造方法。



ヨリ (ε-カプロラクトン) の重合速度比較

(2)

特開平6-248060

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属化合物と配位子より成る複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法。

【請求項 2】 金属化合物がスズ化合物である請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【請求項 3】 開始剤として多価アルコールを用いる請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【請求項 4】 開始剤として分子内に水酸基を有するポリマーを用いる請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【請求項 5】 分子内に二重結合を有するアルコールを開始剤として用いる請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特定の複合触媒を用いるラクトン重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、有機金属とルイス塩基より成る複合触媒を用いることにより、ラクトン重合体を短時間で速やかに得るための製造方法に関する。

【0002】 ラクトン重合体は、その平均分子量や官能基等の違いにより産業上の多くの分野で広く用いられている。例えば、グリコールを開始剤とした分子量が 500 ~ 5000 のラクトン重合体は、ポリウレタン・塗料等の原料として非常に有用であり、ラジカル重合性二重結合を有するラクトン重合体は自動車、家電製品等の分野でアクリル系コーティング材料として利用されている。分子量が 10,000 を超えるラクトン重合体は実用的な機械的強度をもち、プラスチック成形品・フィルム・ホットメルト接着剤等に用いられている。

【0003】

【従来の技術】 ラクトン重合体を得るために用いられる触媒は、数多く知られているが、代表的なものとしては、アルカリ金属系化合物（特公昭 40-26557、U.S. Patent 3,021,314）、アルカリ土類金属化合物（U.S. Patent 3,021,310; 3,021,311）、アルミニウム系化合物（特公昭 43-2473）、無機酸（特公昭 35-497）、テトラブチルチタネートなどのチタン系化合物およびスズ系化合物（特公昭 41-19559; 特公昭 64-1491）等が挙げられる。これらの中で、アルカリ金属系化合物、アルカリ土類金属化合物およびアルミニウム系化合物等は、いず

10

20

30

40

れも酸素や水分に接触すると直ちに発火したり分解したりするなど安定性、取扱上の安全性に問題がある。また、ラクトン重合体を得るために用いられる触媒量が比較的多くしばしば色相や熱安定性に悪い影響を与える。

【0004】 無機酸においては、ラクトン重合速度が遅く、更に高分子のラクトン重合体が得られない問題がある。これに対して、テトラブチルチタネート等のチタン系化合物やジブチルスズラウレート、ジブチルスズオキシド、オクチル酸第 1 スズ等のスズ化合物およびクロムモリブデン、タンクスチタン、アンチモン、ジルコニウムおよびランタノイド等の金属化合物は取扱い易く、ラクトン単量体に対して十分の溶解性を有しており、毒性も問題にならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの金属化合物のみを触媒とした場合、ラクトンの重合速度が比較的遅くさらに得られたラクトン重合体の色相や熱安定性が十分に満足できない事や、分子量分布が広すぎるため産業的用途に適用できること等がたびたび見られた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題を解決すべく観察検討を行った結果、ラクトン重合体を製造する際、特定の金属化合物と配位子より成る複合触媒を用いると、重合速度において極めて速やかにかつ色相や熱安定性に優れたラクトン重合体が安定して得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明はスズ化合物等の金属化合物と配位子より成る複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法を提供するものである。

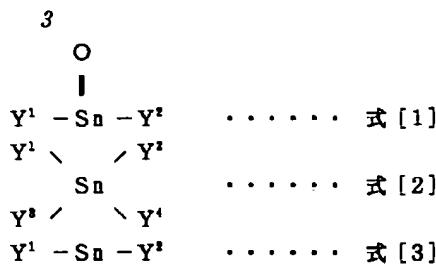
【0008】 本発明における金属化合物としては、有機金属化合物、金属ハロゲン化物、金属酸化物および金属水酸化物等が例示できる。

【0009】 金属元素としては、特に限定されないが、周期表での IIIA、IVA、VIA、および IV 族に属す金属元素が好ましく、その中でスズ、チタン、モリブデン、タンクスチタンおよびランタノイド等が最も好ましく、特にスズにおいては、数多くの化合物が例示できる。

【0010】 本発明におけるスズ化合物を式 [1]、[2] および [3]

(3)

特開平6-248060



《ここで Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 は、 $R-$ 、 $RO-$ 、 $RCO-$ およびハロゲ

ンから任意に選択され、 R は水素、 アルキル基およびアリール基から任意に選択される》で示す。

【0011】式 [1] ～ [3] の Y^1 ～ Y^4 は同一の置換基でも、 すべて異なる置換基でもよく、 式 [1] ～ [3] のスズ化合物は単独または2種以上の混合物で用いられる。 式 [1] ～ [3] 中の $R-$ としては、 水素、 炭素数1～20のアルキル基および炭素数6～30のアリール基から任意に選択される。

【0012】具体的には水素、 メチル基、 エチル基、 n -ブロビル基、 iso-ブロビル基、 n -ブチル基、 iso-ブチル基、 sec-ブチル基、 tert-ブチル基、 n -ベ

20

ンチル基、 ネオベンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ペ

チル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デニル基、 n -ドデニル基、 n -ウンデニル基、 シクロベンチル基、 シクロヘキシル基、 ベンジル基、 シクロヘキシルメチル基、 メトキシメチル基、 メトキシエチル基、 エトキシエチル基、 ブトキシメチル基、 フェニル基、 ピフェニル基、 アルキル基置換フェニル基およびコハク酸、 マレイン酸、 フタル酸等の二塩基酸から導入される分子内にエステル基又はカルボキシル基を有したアルケニル基、 アルキレン基、 フェニル基が挙げられる。

【0013】式 [1] ～ [3] 中のハロゲンとしては、 塩素、 臭素、 フッ素およびヨウ素が挙げられるが、 塩素が最も一般的である。

【0014】式 [1] に属すスズ化合物の具体的としては、 ジブチルスズオキシド、 ジメチルスズオキシド、 モノブチルスズオキシドヒドロキシド、 モノメチルスズオキシドヒドロキシド、 モノブチルスズオキシドクロリド、 モノブチルスズオキシドメトキシド、 ジオクチル酸スズオキシド、 モノオクチルスズオキシドヒドロキシド、 モノブチルモノオクチル酸スズオキシド、 モノブチルモノ酢酸スズオキシドおよびモノブチルモノヘプタン酸スズオキシド等が挙げられる。

【0015】式 [2] に属すスズ化合物の具体的としては、 ジブチルスズジクロリド、 ジメチルスズシクロリド、 塩化第2スズ、 ジブチルジ(モノブチルマレイン酸)スズ、 ジブチルジ(モノメチルマレイン酸)スズ、 ジメチルジ(モノブチルマレイン酸)スズ、 ジブチルジオクチル酸スズ、 モノブチルトリブチル酸スズ、 モノブチルトリ酢酸 50

スズ、 トリブチルスズクロリド、 ジブチルジメタクリル酸スズ、 ジ(モノブチルマレイン酸)ジクロリド、 ジオクチル酸スズジクロリドおよびトリオクチル酸クロリド等が挙げられる。

【0016】式 [3] に属すスズ化合物の具体的としては、 ジオクチル酸スズ、 ジラウリル酸スズ、 塩化第1スズ、 臭化第1スズ、 ヨウ化第1スズおよびモノブチルスズクロリド等が挙げられる。 本発明のスズ化合物において、 式 [1] ～ [3] は单量体スズ化合物の構造を示しているが、 別に2量体スズ化合物または多量体スズ化合物が含有されていても問題ない。

【0017】本発明におけるスズ以外の金属化合物の具体的としてはテトラ- n -ブチルチタネート、 テトラ- n -ブロビルチタネート、 テトラエタノールチタネート、 ジシュウ酸ジアンモニウムチタンオキシド、 ヘキサフッ化チタンジカリウム、 ヘキサフッ化チタンジアンモニウム、 ジ酢酸モリブデンジオキシド、 モリブデンアセチルアセトナート、 リンタングステン酸、 ジ酢酸ジルコニウムオキシドおよびジ酢酸ランタンオキシド等、 数多く挙げられる。

【0018】本発明における配位子とは、 金属化合物に電子対(ローンペアー)を供与し配位結合による複合触媒を形成し得る化合物である。 特に限定を受けないが、 周期表での VB 、 VIB に属す元素から構成される化合物が一般的である。

【0019】以下具体例を挙げる。 チッ素系配位子としては、 アンモニア、 エチレンジアミン、 ピリジン、 トリエチルアミン、 ジアザビシクロウンデセン、 アゾビスイソブチロニトリル、 トリエチレンジアミン、 2, 2'-ビビリジン、 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、 リン系配位子としては、 トリメチルホスフィン、 トリブチルホスフィン、 トリフェニルホスフィン、 トリメトキシホスフィン、 トリフェニルホスフィン、 トリフェニルホスフィンオキシド、 トリメチルホスフィンオキシド、 トリ(ジメチルアミノ)ホスフィン、 ヘキサメチルホスホリックトリアミド、 BINAP 、 DIOP 、 CHIRAPHOS 等と略される不斉リン配位子、 酸素系配位子としては、 一酸化炭素、 アセトン、 アセチルアセトン、 ベンゾキノン、 クラウンエーテル、 その他、 シクロペンタジエニル、 シクロオクタジエン、 ベンゼン、 ペンタメチルシク

(4)

特開平6-248060

5

ロベンタジエニル、トリフェニルヒ素、トリフェニルヒ素オキシド、トリブチルヒ素、トリフェニルアンチモン、トリフェニルアンチモンオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルオキシド、ジフェニルセレン、ジフェニルジセレニド等が挙げられる。

【0020】金属化合物に対する配位子の配位数、また金属化合物に配位子を配位し複合触媒を製造する方法は、特に限定されない。金属化合物と配位子のモル比においては通常1:0.1~1:8の範囲が好ましく、一番活性が強いモル比に設定し用いることが好ましい。

【0021】複合触媒を製造する方法においては、金属化合物の配位子の性質から種々の温度、圧力、気体雰囲気、添加方法、添加順序等の製造条件を選択することが可能である。例えば、モノブチルスズオキシドヒドロキシドとトリフェニルホスフィンオキシドを用いる場合、それぞれの等モル混合物を室温でラクトン単量体に溶解することだけで、本発明を達成できる。

【0022】本発明における金属化合物と配位子よりなる複合触媒において、安定性、ラクトン単量体に対する溶解性および低毒性等の点にいずれも問題なく、複合触媒の活性を考慮し、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0023】本発明におけるラクトン重合体とは、ラクトン単量体の1分子以上が開環付加反応することにより生成する化合物の集合またはこれらの化合物を50重量%以上含有する混合物である。具体的には、多価アルコールや分子内に水酸基を含有するポリマー等を開始剤としてラクトン単量体を開環付加重合させた粘調液体、ろう状固体、プラスチック等のオリゴマーやポリマーおよびヒドロキシエチルメタクリレートとラクトン単量体との開環付加反応により生成するラジカル重合性二重結合を有するモノマー等が挙げられる。

【0024】ここでのラクトン単量体としては、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カブロラクトン、エナントラクトン(7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン)、8-ヒドロキシオクタン酸ラクトン、12-ヒドロキシデカン酸ラクトン、13-ヒドロキシトリデカン酸ラクトン、14-ヒドロキシテトラデカン酸ラクトン、15-ヒドロキシベンタデカン酸ラクトンおよびこれらラクトンのアルキル誘導体ならびにアルコキシ誘導体である。さらに3-エチル-2-ケト-1, 4-ジオキサン、1, 4-ジオキサン-2-オン、3-ブロビル-2-ケト-1, 4-ジオキサン等のジオキサン類も適用される。これらのラクトン単量体は単独または2種以上の混合物として用いられる。

【0025】これらのラクトン単量体の中で実用的価値の最も大きい ϵ -カブロラクトンやメチル化 ϵ -カブロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-エチル-2-ケト-1, 4-ジオキサン等が好ましく用いられる。

【0026】活性水素を有する開始剤とは、水酸基、ア

10

6

ミノ基、チオール基およびカルボキシル基等を分子内に有する化合物やポリマーであり、水、グリコール、トリオール、テトラオール等の多価アルコール、ラジカル重合性二重結合等の官能基を有するアルコール、アミン類および分子内に水酸基を含有するポリマー等が挙げられ、具体的には水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、グリセリン、ベントエリスリトール、メトキシエタノール、モノアセチルエチレングリコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アミノエタノール、6-ヒドロキシヘキサン酸、アリルアルコール、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、水酸基を含有するエポキシ樹脂、水酸基を含有するポリブタジエンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートを共重合またはグラフト化したポリマー等が挙げられる。

20

【0027】本発明におけるラクトン重合体の製造方法としては特に限定されないが、活性水素を有する開始剤の存在下、一般的には80~230℃、好ましくは100~180℃の温度で、金属化合物と配位子よりなる複合触媒を0.1~1000 ppm、好ましくは1~100 ppm添加し、ラクトン単量体を開環重合(付加)反応する方法が望ましい。

30

【0028】反応温度が80℃を下回る場合は反応速度が遅く、230℃を上回る場合は酸化反応による着色や生じた重合体の分解反応等が発生し好ましくない。複合触媒量が0.1 ppmを下回る場合にも反応速度が遅く、1000 ppmを超えると生じた重合体の色相、熱安定性等が悪化するため好ましくない。

30

【0029】また本発明のラクトン重合体を製造する方法では、塊重合、溶液重合および懸濁重合等のいかなる重合方法も問題なく用いられる。溶液重合に使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が、反応に不活性で比較的沸点が高いため好ましい。溶媒は実質的に無水のものが望ましい。

40

【0030】本発明のラクトン重合体を製造する方法における製造装置の形式は、特に制限を受けない。たとえば、バッチ式、半連續式および連續式の通常の攪拌型反応器、ニーダー型反応器が問題なく使用できる。また、反応系中の圧力、気体雰囲気も特に制限を受けない。0.01 Torr~10気圧、チッ素等不活性ガス、空気等雰囲気の条件下で任意に反応を行うことが可能である。

【0031】本発明のラクトン重合体を製造する方法において、金属化合物、配位子、ラクトン単量体、開始剤および各種安定剤等の添加方法、添加順序も特に制限を受けなく任意の方法、順序で反応を行うことが可能である。

50

【0032】以下実施例によって本発明を更に詳細に説

(5)

特開平6-248060

7

明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】 [実施例]

実施例1

攪拌機、チッソ導入管、温度計およびコンデンサーを備えた1リットルフラスコに ϵ -カプロラクトン(水分0.005%) 500g、金属化合物としてモノブチルトリ酢酸スズ0.02g、配位子としてヘキサメチルホスホリックトリアミド0.01gおよび開始剤としてジエチレングリコール0.5gを仕込み、チッソをふき込みながら160°Cで攪拌した。

【0034】4時間後、白色剛性の結晶性ポリエステルが得られた。このもののゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算数平均分子量、分子量分布値(重量平均分子量/数平均分子量)、重合(反応)率が99%を上回るまでに要する時間および色相(固体分30%キシレン溶液のAPHA値:JIS K 1557)を表1にまとめて記載した。

【0035】実施例2

実施例1の装置と同様の装置に、 ϵ -カプロラクトン(水分0.005%) 400g、 δ -バレロラクトン(水分0.010%) 100g、金属化合物として塩化第1スズ0.03g、配位子としてジアザビシクロウンデセン0.024gおよび開始剤としてエチレングリコール0.3gを仕込み、チッソをふき込みながら160°Cで攪拌した。6時間後透明で極めて粘稠なポリエステルが得られた。

【0036】実施例3

実施例1の装置と同様の装置に ϵ -カプロラクトン(水分0.005%) 500g、金属化合物としてテトラブチルチタネート0.03g、配位子としてトリフェニルホスフィン0.023gおよび開始剤としてエチレングリコール16gを仕込み、チッソをふき込みながら140°Cで攪拌した。

【0037】7時間後白色ろう状のポリエステルが得られた。

【0038】実施例4

実施例1の装置と同様の装置に、 ϵ -カプロラクトン(水分0.005%) 500g、金属化合物としてジブチルスズオキシド0.02g、配位子としてトリフェニルホスフィンオキシド0.022gおよび開始剤としてジエチレングリコール58gを仕込み、チッソをふき込みながら140°Cで攪拌した。8時間後白色ワックス状のポリエステルが得られた。実施例2、3および4で得られたものの物性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1にまとめて記載した。

【0039】比較例1~4

実施例1~4の装置と同様な装置に、それぞれ実施例1~4で用いた配位子を添加することなく、それ以外はそ

8

れぞれ実施例1~4と同様な配合割合で、ラクトン単量体、金属化合物および開始剤を仕込み、まったく同様な条件下で重合した。重合率が99%を上回るまでに要する時間および得られたものの物性を実施例1~4と同様に測定し、その結果を併せて表1に記載した。また実施例1および比較例1における、反応時間と重合率の関係を図1に示した。

【0040】なお、実施例1~4において、金属化合物を使用しないで、配位子のみで反応を行ったところ、重合はほとんど進行しなかった。

【0041】実施例5

実施例1の装置と同様の装置に ϵ -カプロラクトン(水分0.005%) 300g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート342g、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル3g、金属化合物としてモノブチルスズヒドロキシドオキシド0.03gおよび配位子としてトリフェニルホスフィンオキシド0.04gを仕込み、空気をふき込みながら100°Cで攪拌した。

【0042】 ϵ -カプロラクトンの重合率をガスクロマトグラフィーで測定していったところ8時間で重合率が99%を上回った。このラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートはAPHA値(JIS K 1557)10と色相が良く、これに他のモノマーを共重合させたところ良好なるアクリルポリオール樹脂が得られた。

【0043】比較例5

実施例1の装置と同様の装置に、実施例5で用いたトリフェニルホスフィンオキシドを添加することなく、それ以外は実施例5と同様な配合割合で、 ϵ -カプロラクトン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ハイドロキノンモノメチルエーテルおよびモノブチルスズヒドロキシドオキシドを仕込み、まったく同様の条件下で攪拌した。このものは、 ϵ -カプロラクトンの反応率が99%を上回るまで15時間を要した。このもののAPHA値(JIS K 1557)は50と若干着色がみられた。実施例5および比較例5における、反応時間と反応率の関係を図2に示した。なお比較例5における、モノブチルスズヒドロキシドオキシドを使用しないでトリフェニルホスフィンオキシドのみで反応を行ったところ、反応はほとんど進行しなかった。

【0044】

【発明の効果】表1、図1および図2において示されるように、スズ化合物等にトリフェニルホスフィンオキシド等の配位子を配合することによって、ラクトン単量体の重合(開環付加)速度を著しく速める効果があることが明確になった。

【0045】さらに配位子を添加することで、得られたポリエステルの色相やその他の物性が向上した。(以下余白)

表1 実施例・比較例・重合時間・物性一覧表

金属	反応	重合率	数平均	分子量	色相*
----	----	-----	-----	-----	-----

(6)

特開平6-248060

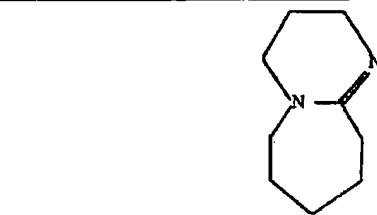
化合物 * 実施例 1	温度 (°C) A	99%時間 4	分子量 116000	分布 1.50	10 (APHA)	
					実施例 2	実施例 3
実施例 2	B	160	6	102000	1.68	1.0
実施例 3	C	140	7	2000	1.60	1.0
実施例 4	D	140	8	1000	1.54	1.0
比較例 1	A	160	8	111000	1.55	3.0
比較例 2	B	160	10	98000	1.72	3.0
比較例 3	C	140	13	2000	1.75	5.0
比較例 4	D	140	25	1000	1.60	5.0

注(1)色相: NV30% キシレンドープ

(2)使用触媒の略号は下記の物質を示す。

【0046】(3)重合率99%時間というのは合率が99%を上回るのに要する時間と示す。

【0047】

A: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_3$ B: SnCl_2 C: $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\backslash$ D: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3/\text{Sn}=\text{O}$ 実施例 3: PPh_3 実施例 4: $\text{O}=\text{PPh}_3$ (以下余白)

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1および比較例1における重合率の経時変化を示すグラフ。

【図2】図2は実施例5および比較例5における反応率の経時変化を示すグラフ。

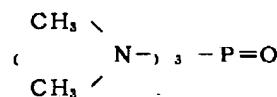
【符号の説明】

なし

(以下余白)

(4): 実施例1~4においては下記構造の配位子を使用した。

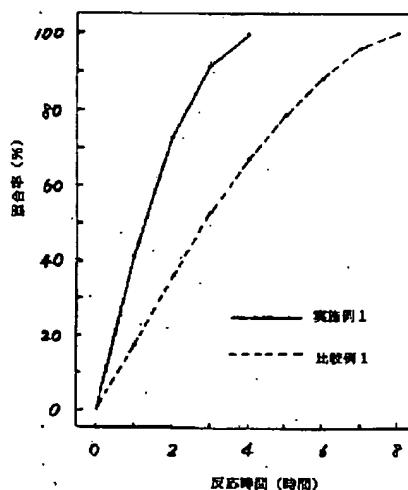
【0048】実施例1:



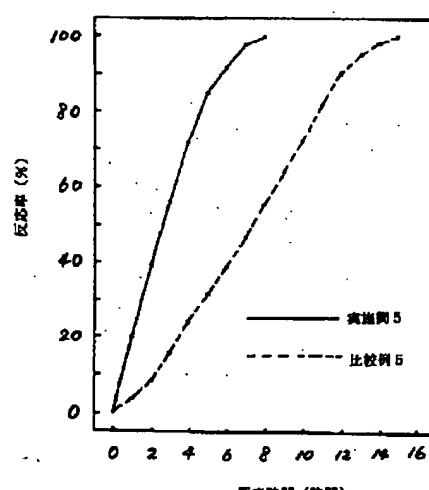
実施例2: 下記化学式1

【化1】

【図1】



【図2】

ポリ(ϵ -カプロラクトン)の重合速度比較2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの
ポリ(ϵ -カプロラクトン)の付加反応速度比較

Polymer Ring-containing Polymer and Catalyst
S. JP, 3164456, B
TP H06-2480604

Sn - PR_3/MR_3

DETAILED DESCRIPTION

Kotai To 2270 Koho

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of the lactone polymer using a specific compound catalyst. It is related with the manufacture method for obtaining a lactone polymer promptly for a short time by using in more detail the compound catalyst which consists of an organic metal and a Lewis base.

[0002] The lactone polymer is widely used in many fields on industry by the difference in the average molecular weight, functional group, etc. For example, the molecular weight which made the glycol the initiator The lactone polymer of 500-5000 is very useful as raw materials, such as polyurethane coating, and the lactone polymer which has a radical polymerization nature double bond is used as an acrylic coating material in fields, such as an automobile and home electronics. The lactone polymer to which molecular weight exceeds 10,000 has a practical mechanical strength, and is used for a plastic-molding article, film hot melt adhesive, etc.

[0003]

[Description of the Prior Art] Although many catalysts used in order to obtain a lactone polymer are known as a typical thing -- an alkali-metal system compound (Japanese Patent Publication No. 40-26557 --) U. S. Patent 3,021,314, an alkaline-earth-metal compound (U. S. Patent 3,021,310; 3,021,311), A titanium system compound, tin system compounds (Japanese Patent Publication No. 41- 19559; Japanese Patent Publication No. 64-1491), etc., such as an aluminum system compound (Japanese Patent Publication No. 43-2473), an inorganic acid (Japanese Patent Publication No. 35-497), and tetrabutyl titanate, are mentioned. In these, when each of alkali-metal system compounds, alkaline-earth-metal compounds, aluminum system compounds, etc. contacts oxygen and moisture, a problem is in stability, such as igniting immediately or decomposing, and the safety on handling. Moreover, the amount of catalysts used in order to obtain a lactone polymer comparatively many often has bad influence on a hue or thermal stability.

[0004] In an inorganic acid, a lactone rate of polymerization is slow and there is a problem from which the lactone polymer of a macromolecule is not obtained further. On the other hand, it is easy to deal with metallic compounds, such as tin compounds, such as titanium system compounds, such as tetrabutyl titanate, dibutyltin laurate, a dibutyltin oxide, and tin octylate, and chromium molybdenum, a tungsten, antimony, a zirconium, and a lanthanoids, and has sufficient solubility to the lactone monomer, and toxicity does not become a problem, either.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when only these metallic compounds were made into a catalyst, it was seen frequently that the hue or thermal stability of the lactone polymer from which the rate of polymerization of lactone was obtained further comparatively late cannot fully be satisfied, that it is inapplicable to an industrial use since molecular weight distribution are too large, etc.

[0006]

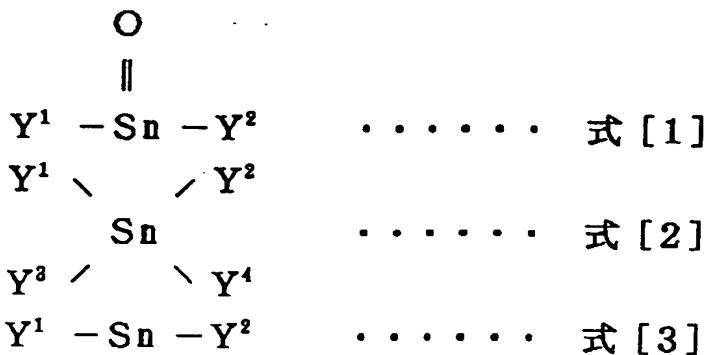
[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, when this invention persons manufactured a lactone polymer and the compound catalyst which consists of specific metallic compounds and a specific ligand was used, they find out that the lactone polymer which was promptly [very] excellent in a hue or thermal stability in the rate of polymerization is stabilized, and is obtained, and came to complete this invention.

[0007] That is, this invention offers the manufacture method of the lactone polymer characterized by using the compound catalyst which consists of metallic compounds and ligands, such as a tin compound.

[0008] As metallic compounds in this invention, an organometallic compound, a metal halogenide, a metallic oxide, a metal hydroxide, etc. can be illustrated.

[0009] Especially as a metallic element, although not limited, they are IIIA in a periodic table, IVA, VIA, and IV. The metallic element belonging to a group is desirable, tin, titanium, molybdenum, a tungsten, a lanthanoids, etc. are the most desirable in it, and many compounds can be illustrated especially in tin.

[0010] the tin compound in this invention -- a formula [1], [2], and [3]



《ここで Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 は、 $\text{R}-$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RCO}-$ およびハロゲンである。

It is chosen from N as arbitration and > chosen from hydrogen, an alkyl group, and an aryl group as arbitration shows R.

[0011] Formula [1] $\text{Y}^1 - \text{Y}^4$ of - [3] An altogether different substituent is sufficient also as the same substituent, and the tin compound of formula [1] - [3] is used with independent or two or more sorts of mixture. As R- in formula [1] - [3], they are hydrogen and a carbon number. The alkyl group and carbon number of 1-20 It is chosen from the aryl group of 6-30 as arbitration.

[0012] Specifically Hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, and an iso-propyl group, n-butyl, an iso-butyl, a sec-butyl, a tert-butyl, A n-pentyl machine, a neopentyl machine, n-hexyl machine, and n-PEPUCHIRU machine, A n-octyl machine, n-nonyl machine, n-denier machine, and n-DODENIRU machine, A n-UNDENIRU machine, a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, a benzyl, A cyclohexyl methyl group, a methoxymethyl machine, a methoxy ethyl group, An ethoxy ethyl group, a butoxy methyl group, a phenyl group, a biphenyl machine, An ester machine or an ARUKENIRU machine with the carboxyl group, an alkylene machine, and a phenyl group are mentioned in the molecule introduced from dibasic acids, such as an alkyl group substitution phenyl group and a succinic acid, a maleic acid, and a phthalic acid.

[0013] As a halogen in formula [1] - [3], although chlorine, a bromine, a fluorine, and iodine are mentioned, chlorine is the most common.

[0014] As the tin compound belonging to a formula [1] being concrete, a dibutyltin oxide, a dimethyl tin oxide, monobutyl tin oxide hydroxide, monomethyl tin oxide hydroxide, monobutyl tin oxide chloride, a monobutyl tin oxide methoxide, a dioctyl acid tin oxide, MONOOKUCHIRU SUZUOKISHIDO hydroxide, a monobutyl monochrome octylic acid tin oxide, a monobutyl monochrome acetic-acid tin oxide, a monobutyl monochrome oenanthic-acid tin oxide, etc. are mentioned.

[0015] As the tin compound belonging to a formula [2] being concrete Dibutyltin dichloride, dimethyl SUZUSHI chloride, the 2nd tin of chlorination, a jib -- CHIRUJI (monobutyl maleic acid) tin and a jib -- CHIRUJI (monomethyl maleic acid) tin -- JIMECHIRUJI (monobutyl maleic acid) tin and a jib -- CHIRUJI (monobutyl succinic acid) tin -- Dibutyl dioctyl acid tin, monobutyl tributyl acid tin, monochrome BUCHIRUTORI acetic-acid tin, tributyltin chloride, dibutyl methacrylic acid tin, JI (monobutyl maleic acid) dichloride, dioctyl acid tin dichloride, a trioctyl acid chloride, etc. are mentioned.

[0016] as the tin compound belonging to a formula [3] being concrete -- dioctyl acid tin, dilauryl acid tin, the 1st tin of chlorination, and bromination -- the 1st tin, the 1st tin of iodation, monobutyl tin chloride, etc. are mentioned In the tin compound of this invention, although formula [1] - [3] shows the structure of a monomer tin compound, even if the dimer tin compound or the polymer tin compound contains it, it is independently satisfactory.

[0017] As metallic compounds other than the tin in this invention being concrete, many a tetrapod n-butyl titanate, tetrapod n-propyl titanate, tetrapod ethanol titanate, a JISHUU acid dianmonium titanium oxide, a hexa fluoride CHITANJI potassium, hexa fluoride [titanium] dianmonium, JI acetic-acid molybdenum dioxide, molybdenum acetylacetone, tungstophosphoric acids, JI acetic-acid zirconium oxides, JI acetic-acid lanthanum oxides, etc. are mentioned.

[0018] The ligand in this invention is the compound which supplies metallic compounds with an electron pair (lone pair), and can form the compound catalyst by coordinate bond. It is a periodic table although especially limitation is not received. VB and VIB The compound which consists of elements

which belong is common.

[0019] An example is given below. As a nitrogen system ligand, ammonia, ethylenediamine, a pyridine, A triethylamine, diazabicycloundecen, an azobisisobutyronitril, As a triethylenediamine, 2, a 2'-bipyridine, N and N, N', an N'-tetramethylethylenediamine, and a Lynn system ligand A trimethyl phosphine, tributyl phosphine, triphenyl phosphine, A trimethoxy phosphine, a triphenoxy phosphine, triphenyl phosphine oxide, Trimethyl phosphine oxide, a TORI (dimethylamino) phosphine, hexamethylphosphoric triamide, BINAP, DIOP, and CHIRAPHOS etc. -- as the dissymmetry Lynn ligand omitted and an oxygen system ligand A carbon monoxide, an acetone, an acetylacetone, a benzoquinone, a crown ether, In addition, cyclopentadienyl, cyclo-octadiene, benzene, pentamethylcyclopentadienyl, TORIFENIRUHI -- base and TORIFENIRUHI -- base -- an oxide and TORIBUCHIRUHI -- base, triphenyl antimony, a triphenyl antimony oxide, a diphenyl sulfide, diphenyl suloxide, a diphenyl selenium, diphenyl diselenide, etc. are mentioned

[0020] The coordination number of the ligand to metallic compounds and especially the method of configuring a ligand in metallic compounds and manufacturing a compound catalyst are not limited. In the mole ratio of metallic compounds and a ligand, the range of 1:0.1-1:8 is usually desirable, and it is desirable to set up and use for a mole ratio with the strongest activity.

[0021] In the method of manufacturing a compound catalyst, it is possible to choose manufacture conditions, such as various temperature, a pressure, gas atmosphere, the addition method, and addition sequence, from the property of the ligand of metallic compounds. For example, when using monobutyl tin oxide hydroxide and triphenyl phosphine oxide, this invention can be attained only by dissolving mol mixture, such as each, in a lactone monomer at a room temperature.

[0022] In the compound catalyst which consists of the metallic compounds and the ligand in this invention, each can be used for points, such as stability, solubility over a lactone monomer, and low toxicity, as independent or two or more sorts of mixture in consideration of the activity of a compound catalyst satisfactory.

[0023] The lactone polymer in this invention is mixture which contains sets of the compound generated when one or more molecules of a lactone monomer carry out a ring breakage addition reaction, or these compounds 50% of the weight or more. The monomer which has the radical polymerization nature double bond generated by the ring breakage addition reaction of oligomer and polymer, such as a ** tone liquid, a wax-like solid-state, and plastics, and hydroxyethyl methacrylate which specifically carried out the ring breakage addition polymerization of the lactone monomer by making the polymer containing a hydroxyl group etc. into an initiator into polyhydric alcohol or the molecule, and a lactone monomer is mentioned.

[0024] As a lactone monomer here, it is an alkoxy derivative at the alkyl derivative row of delta-valerolactone, epsilon-caprolactone, ENANTO lactone (7-hydroxy oenanthic-acid lactone), 8-hydroxy octanoic-acid lactone, 12-hydroxy dodecanoic acid lactone, 13-hydroxy tridecane acid lactone, 14-hydroxy tetradecanoic acid lactone, 15-hydroxy pentadecane acid lactone, and these lactone. Further 3-ethyl-2-keto -1, 4-dioxane, 1, 4-dioxane-2-ON, 3-propyl-2-keto -Dioxanes, such as 1 and 4-dioxane, are applied. These lactone monomers are used as independent or two or more sorts of mixture.

[0025] It is largest epsilon-caprolactone and largest methylation epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, and 3-ethyl-2-keto in these lactone monomers. -1 and 4-dioxane etc. is used preferably. [of practical value]

[0026] The initiator which has active hydrogen is the compound and polymer which have a hydroxyl group, the amino group, a thiol group, a carboxyl group, etc. in a molecule. The alcohol which has functional groups, such as polyhydric alcohol, such as water, a glycol, triol, and all [a tetrapod], and a radical polymerization nature double bond The polymer containing a hydroxyl group etc. is mentioned in amines and a molecule. specifically Water, Ethylene glycol, a diethylene glycol, 1, 4-butanediol, 1, 6-hexamethylene diol, a glycerol, a pentaerythritol, Methoxy ethanol, monoacetyl ethylene glycol, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-amino ethanol, a 6-hydroxy hexanoic acid, Allyl alcohol, a 4-hydroxy butyl vinyl ether, 2-hydroxy ethyl vinyl ether, Copolymerization or the graft-ized polymer is mentioned in a polyethylene oxide, a polypropylene oxide, a polytetramethylene glycol, the epoxy resin containing a hydroxyl group, the polybutadiene containing a hydroxyl group, and 2-hydroxyethyl methacrylate.

[0027] On the bottom of existence of the initiator which has active hydrogen although not limited especially as the manufacture method of the lactone polymer in this invention, and a general target 80 to 230 degree C, it is the temperature of 100 to 180 degree C preferably, and 0.1 - 1000 ppm and the method of carrying out 1 - 100 ppm addition preferably, and carrying out the ring-opening-polymerization (addition) reaction of the lactone monomer are desirable in the compound catalyst which consists of metallic compounds and a ligand.

[0028] Reaction temperature When less than 80 **, a reaction rate is slow, and when exceeding 230 **, neither the coloring by oxidation reaction nor the produced decomposition reaction of a polymer generates and is desirable. The amount of compound catalysts 0.1 ppm Since the hue of the polymer

produced when, and the reaction rate was slow and exceeded 1000 ppm, thermal stability, etc. get worse, it is not desirable.

[0029] Moreover, by the method of manufacturing the lactone polymer of this invention, any polymerization methods, such as bulk polymerization, solution polymerization, and a suspension polymerization, are used satisfactory. As an organic solvent which can be used for solution polymerization, for a reaction, since the boiling point is comparatively high, aromatic hydrocarbons, such as toluene and a xylene, are desirable inactive. The anhydrous thing of a solvent is substantially desirable.

[0030] Especially the form of the manufacturing installation in the method of manufacturing the lactone polymer of this invention does not receive a limit. For example, the usual agitated type reactor of a batch type, half-continuous system, and continuous system and a kneader type reactor can use it satisfactory. Moreover, the pressure in the system of reaction and especially gas atmosphere do not receive a limit, either. 0.01 Torr - 10 It is possible to react arbitrarily under the conditions of atmosphere, such as inert gas, such as atmospheric pressure and nitrogen, and air.

[0031] In the method of manufacturing the lactone polymer of this invention, a limit is not received and the addition methods, such as metallic compounds, a ligand, a lactone monomer, an initiator, and various stabilizers, and especially addition sequence can also be reacted in arbitrary methods and sequence.

[0032] Although an example explains this invention still in detail below, this invention is not limited to these examples.

[0033] [Example]

It is epsilon-caprolactone (moisture 0.005%) to the 1l. flask equipped with example 1 agitator, the nitrogen introduction pipe, the thermometer, and the capacitor. It is monochrome BUCHIRUTORI acetic-acid tin as 500 g and metallic compounds. It is hexamethylphosphoric triamide as 0.02 g and a ligand. It is a diethylene glycol as 0.01 g and an initiator. While teaching 0.5g and wiping nitrogen It agitated at 160 degrees C.

[0034] Rigid crystalline white polyester was obtained 4 hours after. The polystyrene conversion number average molecular weight by gel-permeation-chromatography measurement of this thing, a molecular-weight-distribution value (weight average molecular weight/number average molecular weight), and the rate of a polymerization (reaction) The time and the hue (APHA value : JIS K 1557 of a solid-content 30 % xylene solution) which are taken to exceed 99 % were collectively indicated to Table 1.

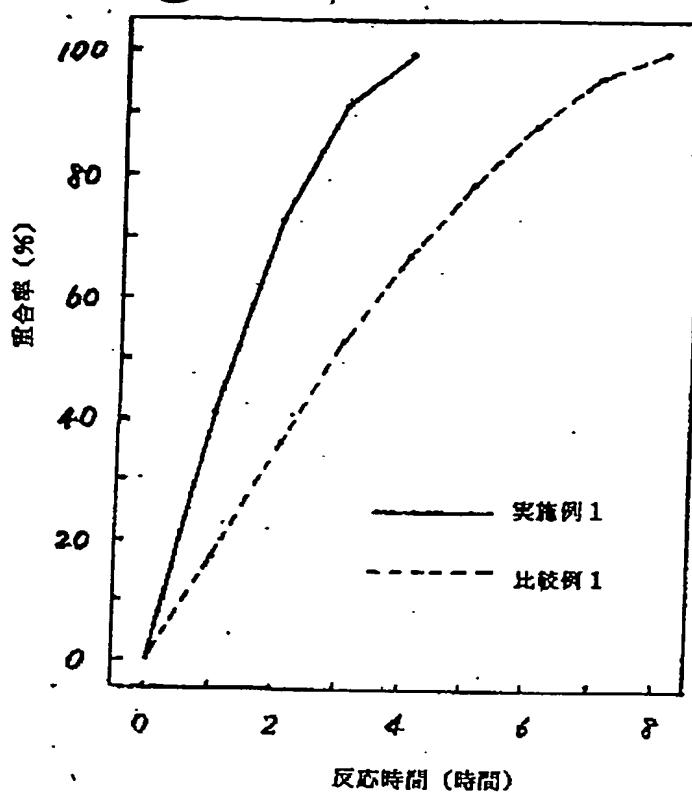
[0035] To the equipment of example 2 example 1, and the same equipment, it is diazabicycloundecen as 1st tin of chlorination 0.03g, and a ligand as epsilon-caprolactone (moisture 0.005%) 400 g, delta-valerolactone (moisture 0.010%) 100 g, and metallic compounds. It is ethylene glycol as 0.024g and an initiator. While teaching 0.3g and wiping nitrogen It agitated at 160 degrees C. Very ***** polyester was obtained by 6 hours after transparency.

[0036] It is epsilon-caprolactone (moisture 0.005%) to the equipment of example 3 example 1, and the same equipment. It is tetrabutyl titanate as 500 g and metallic compounds. It is triphenyl phosphine as 0.03 g and a ligand. It is ethylene glycol as 0.023g and an initiator. While teaching 16 g and wiping nitrogen It agitated at 140 degrees C.

[0037] 7 hours after white-wax-like polyester was obtained.

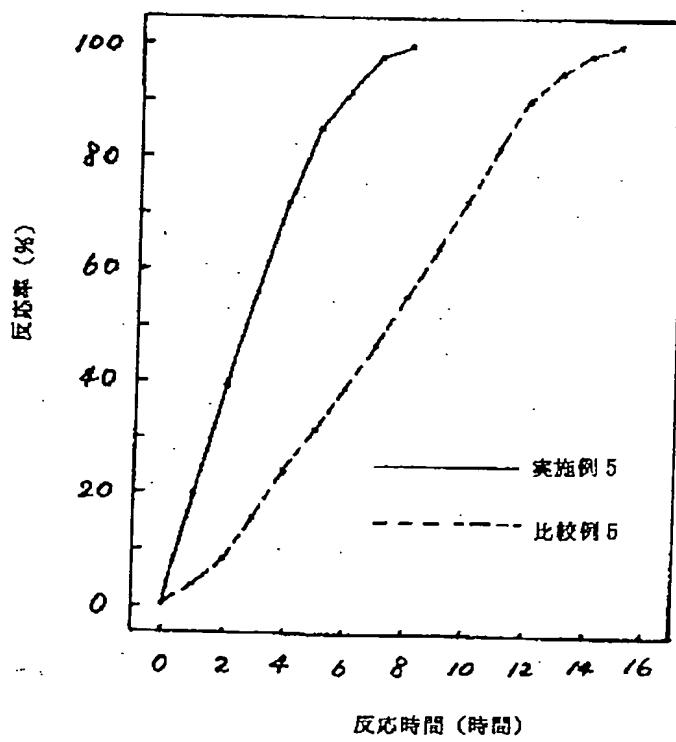
[0038] To the equipment of example 4 example 1, and the same equipment, it is epsilon-caprolactone (moisture 0.005%). It is a dibutyltin oxide as 500 g and metallic compounds. It is triphenyl phosphine oxide as 0.02 g and a ligand. It is a diethylene glycol as 0.022g and an initiator. While teaching 58 g and wiping nitrogen It agitated at 140 degrees C. 8 hours after white-wax-like polyester was obtained. Although obtained in the examples 2, 3, and 4, physical properties were measured like the example 1, and the result was collectively indicated to Table 1.

[0039] Without adding the ligand used in the examples 1-4, respectively, except it, it was the respectively same blending ratio of coal as examples 1-4, and a lactone monomer, metallic compounds, and the initiator were taught to the equipment of one to example of comparison 4 examples 1-4, and the same equipment, and the polymerization was carried out to them under the completely same conditions. Conversion Although it could reach the time taken to exceed 99 %, physical properties were measured like examples 1-4, the result was combined, and it indicated to Table 1. Moreover, the relation of the reaction time and conversion in an example 1 and the example 1 of comparison was shown in drawing 1 .



DRAWING 1

ポリ(ε-カプロラクトン)の重合速度比較



2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの

ポリ(ε-カプロラクトン)の付加反応速度比較

DRAWING 2

[0040] In addition, in examples 1-4, when reacted only by the ligand, a polymerization hardly advanced, without using metallic compounds.

[0041] It is epsilon-caprolactone (moisture 0.005%) to the equipment of example 5 example 1, and the same equipment. 300 g, 2-hydroxyethyl methacrylate It is a monobutyl tin hydroxide oxide as hydroquinone monomethyl ether 3g and metallic compounds as 342g and a polymerization inhibitor. It is triphenyl phosphine oxide as 0.03 g and a ligand. While teaching 0.04 g and wiping air It agitated at 100 degrees C.

[0042] When the conversion of epsilon-caprolactone is measured with a gas chromatography, conversion in 8 hours It exceeded 99 %. this lactone denaturation 2-hydroxyethyl methacrylate APHA the place where the value (JIS K 1557) 10 and the hue were good at, and carried out copolymerization of other monomers to this -- fitness -- the acrylic polyol resin was obtained

[0043] Without adding triphenyl phosphine oxide used for the equipment of example of comparison 5 example 1, and the same equipment in the example 5, except it, it was the same blending ratio of coal as an example 5, and epsilon-caprolactone, 2-hydroxyethyl methacrylate, the hydroquinone monomethyl ether, and the monobutyl tin hydroxide oxide were taught, and it completely agitated under the same conditions. The conversion of epsilon-caprolactone this thing 15 hours was taken to exceed 99 %. This thing APHA As for the value (JIS K 1557), coloring was seen 50 and a little. The relation of the reaction time and conversion in an example 5 and the example 5 of comparison was shown in drawing 2. In addition, when it reacted only by triphenyl phosphine oxide without using the monobutyl tin hydroxide oxide in the example 5 of comparison, a reaction hardly advanced.

[0044]

[Effect of the Invention] In Table 1, drawing 1, and drawing 2, as was shown, it became clearly by blending ligands, such as triphenyl phosphine oxide, with a tin compound etc. that it is effective in polymerization (ring breakage addition) speeding up [of a lactone monomer] remarkably.

[0045] By furthermore adding a ligand, the hue of polyester and the other physical properties which were acquired improved. (Following margin)

Table 1 Example, example of comparison, polymerization time, and physical-properties chart Metal Reaction Conversion Number average Molecular weight Hue * Compound Temperature 99% time Molecular weight Distribution (APHA)

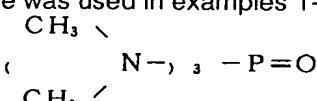
* (degree C) Example 1 A 160 4 116000 1.50 10 Example 2 B 160 6 102000 1.68 10 Example 3 C 140 7 2000 1.60 10 Example 4 D 140 8 1000 1.54 10 Example 1 of comparison A 160 8 111000 1.55 30 Example 2 of comparison B 160 10 980001.7230 Example 3 of comparison C 140 13 2000 1.75 50 Example 4 of comparison D 140 25 1000 1.60 50 Notes (1) hue: NV30% The cable address of a KISHIRENDO-PU (2) use catalyst shows the following matter.

[0046] (3) 99% time of conversion shows the time taken for **** to exceed 99%.

[0047]

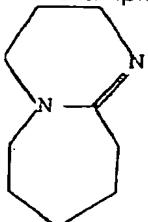
A: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_3$ B: SnCl_2 C: $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$

(4): The ligand of the following structure was used in examples 1-4.



[0048] Example 1 :

the Example 2:following chemical formula 1 -- [Formula 1]



Example 3 :P Ph3 example 4:O=PPh3 (following margin)

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

- [Claim 1] The manufacture method of the lactone polymer characterized by using the compound catalyst which consists of metallic compounds and a ligand.
- [Claim 2] The manufacture method of a lactone polymer according to claim 1 that metallic compounds are tin compounds.
- [Claim 3] The manufacture method of the lactone polymer according to claim 1 using polyhydric alcohol as an initiator.
- [Claim 4] The manufacture method of the lactone polymer according to claim 1 using the polymer which has a hydroxyl group in a molecule as an initiator.
- [Claim 5] The manufacture method of the lactone polymer according to claim 1 using the alcohol which has a double bond in a molecule as an initiator.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.